## 1,3-シクロヘキサンジオンジオキシムと硝酸銅(Ⅱ)からの三核銅錯体の生成および電気化学特性

(日大院理工 $^{1}$ ・日大理工 $^{2}$ ) 〇細谷 遥佑 $^{1}$ ・篠崎 友輔 $^{2}$ ・田中 智也 $^{2}$ ・須川 晃資 $^{2}$ ・大月 穣 $^{2}$ 

Formation and electrochemical characterization of a trinuclear copper complex formed from 1,3-cyclohexanedione dioxime and copper(II) nitrate (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Nihon University, <sup>2</sup>College of Science and Technology, Nihon University)

OYosuke Hosoya, Yusuke Shinozaki, Tomoya Tanaka, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

We discovered that a trinuclear copper complex was formed from 1,3-cyclohexanedione dioxime and copper(II) nitrate in methanol. The  $\alpha$ -carbons of the three ligands of the complex were oxidized into carbonyl groups. Two of the carbonyl carbons formed hemiacetal with methanol. Cyclic voltammetry of the complex in 0.1M pH8.0 phosphate buffer showed a rise in the reduction current from -1.2V (vs Ag/AgCl). When a potential of -1.2V (vs Ag/AgCl) was applied for 4h, 1.0mM trinuclear copper complex solution generated 181.4  $\mu$ mol of hydrogen. We will also report the amount of hydrogen generation in some buffer solutions.

Keywords: Multinuclear copper complex, Self-assembly, 1,3-dione dioxime, electrochemistry, hydrogen generation

1,3-シクロヘキサンジオンジオキシムと硝酸銅(II)をメタノール中で混和することにより三核銅錯体が形成した(スキーム 1). この錯体では、構成する 3 つの配位子の $\alpha$ -炭素がカルボニル基に酸化され、さらにこのうちの 2 つは溶媒のメタノールによりヘミアセタール構造を形成していることが単結晶 X 線構造解析よりわかった. この錯体は 0.1 MpH8.0 リン酸緩衝液中で、-1.2 V (vs Ag/AgCl) から還元電流の立ち上がりがあることをサイクリックボルタンメトリーより確認した. そこで-1.2 V (vs Ag/AgCl) の電位を 4 時間かけると 1.0 mM 三核銅錯体溶液からは  $181.4 \mu mol$  の水素を発生した. 併せて、水素発生量の pH 依存性についても発表する予定である.

HON NOH 
$$\frac{\text{Cu(NO_3)_2}}{\text{MeOH,}}$$
  $\frac{\text{Cu(NO_3)_2}}{\text{r.t.}}$   $\frac{\text{NO_3}^{\text{H}} \text{O} \text{O} \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu}^{\text{H}} \text{O}}{\text{NO_4}}$   $\frac{\text{NO_3}^{\text{H}} \text{O} \text{O} \cdot \text{Cu}^{\text{H}} \text{O}}{\text{NO_5}}$